

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 11 日 (11.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/053514 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/49, H01L 41/18 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11577 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 粕川 和久 (KA-SUKAWA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒355-0028 埼玉県 東松山市 箭弓町3-13-26 株式会社ボッシュオートモーティブシステム内 Saitama (JP). 大野 和俊 (OHNO, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒355-0028 埼玉県 東松山市 箭弓町3-13-26 株式会社ボッシュオートモーティブシステム内 Saitama (JP).
(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願 2000-402891 (74) 代理人: 塩澤 寿夫, 外 (SHIOZAWA, Hisao et al.); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ボッシュオートモーティブシステム (BOSCH AUTOMOTIVE SYSTEMS CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0002 東京都 渋谷区 渋谷 3 丁目 6 番 7 号 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC MATERIAL AND PIEZOELECTRIC ELEMENT USING THE SAME

(54) 発明の名称: セラミック材料及びそれを用いた圧電素子

(57) Abstract: A ceramic material which is represented by a general formula: ABO_3 and contains Pb, Zr and Ti as main components, wherein A is $(Pb_{1-a}M^1_{a-b})$ and B is $[(M^{2/3}_{1/3}Nb_{2/3-c})_aZr_bTi_r]$, or is represented by the formula: $Pb_xM^3_{1-x}[(M^{4/3}_{1/3}Nb_{2/3})_a(Co_{1/3}Nb_{2/3})_r(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_sZr_hTi_i]O_3$. The ceramic material can be prepared by a sintering through a firing at a low temperature of 950°C or lower, exhibits excellent piezoelectric characteristics, in particular, an excellent elongation in the longitudinal direction (d_{33}) and a low dissipation factor ($\tan \delta$) in combination with a high Curie temperature (T_c), and has an excellent electromechanical coupling factor (K_p), and thus is suitable for use as a piezoelectrical material for piezoelectrical actuator and the like.

(57) 要約:

圧電アクチュエータなど各種の圧電材料に適した低温焼成可能な圧電特性を有するセラミック材料であり、一般式 ABO_3 で表される Pb、Zr 及び Ti を主成分とし、前記 A が $(Pb_{1-a}M^1_{a-b})$ 、前記 B が $[(M^{2/3}_{1/3}Nb_{2/3-c})_aZr_bTi_r]$ 又は式 $Pb_xM^3_{1-x}[(M^{4/3}_{1/3}Nb_{2/3})_a(Co_{1/3}Nb_{2/3})_r(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_sZr_hTi_i]O_3$ で表される。950℃以下の低温における焼成で焼結し、調製することができ、優れた圧電特性、特に高いキュリー温度 T_c であっても優れた縦方向の伸び (d_{33}) 及び低い散逸係数 ($\tan \delta$) を示すセラミックス材料、並びに優れた電気機械結合係数 (K_p) を有するセラミック材料である。

WO 02/053514 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

セラミック材料及びそれを用いた圧電素子

技術分野

本発明は、圧電アクチュエータなど各種の圧電材料に適した低温焼成可能な圧電特性を有するセラミック材料に関する。また本発明は、圧電特性を有し、低温焼成可能なセラミック材料からなる部材と電極を有する圧電素子及び積層型圧電素子に関する。

背景技術

近年、圧電セラミックと内部電極又は外部電極を形成する金属とを積層一体化した圧電積層セラミックが、インクジェットプリンターのカラーインク噴射制御やディーゼルエンジンのコモンレール燃料噴射制御用の圧電アクチュエータ及び圧電トランスとして使用され始めている。このような圧電積層セラミックには、電圧印加による伸び（ d_{33} ）が大きいなどの理由で、鉛、ジルコニウム、チタンの複合酸化物を主成分とするいわゆるPZT系の材料が主として使用されている。

上記PZT系材料を使用した製品としては、例えば、圧電アクチュエータ、圧電振動子としてコンピュータの発振子、セラミックフィルタ、圧電トランス、ガス器具の着火素子、圧電ブザー、超音波送受波器、マイクロホン、超音波加湿器などが挙げられる。このうち圧電アクチュエータは、圧電効果を利用した固体素子であるため、磁性体にコイルを巻

いた構成を有する従来の電磁式アクチュエータと比較して、消費電力が少ない、応答速度が速い、微小位置を制御することができる、発熱が少ない、寸法及び重量が小さい等の優れた特徴を有している。

圧電アクチュエータに使用される圧電材料は、その温度変化、耐久性等の観点から高い圧電特性が要求される。一方、最近では比較的低い印加電圧で大きな歪を発生し得る小型アクチュエータとして、積層セラミックコンデンサの技術を応用した積層型圧電アクチュエータが種々開発されている。この積層型圧電アクチュエータについても、当然に高い圧電特性が要求される。

上記圧電アクチュエータは、印加電圧を比較的高くする必要がある。このため、圧電素子の電極としては、発熱量が少なくなるように銀パラジウム合金（Ag-Pd合金）のような良導体が広く用いられてきた。また、上記積層型圧電アクチュエータ用の圧電素子は、一般に、圧電材料のセラミックグリーンシートに内部電極形成用導体ペーストを塗布し、これを多層に積層して同時焼成するという方法で製造される。すなわち、積層型圧電アクチュエータの製造に際しては、内部電極が圧電材料と同時に焼成されるので、焼成温度においても内部電極が熔融しない低温焼成材料であることが要求される。

一方、上記PZT系セラミックを用いた圧電積層セラミックを十分焼結させるためには、酸素等を含む酸化性雰囲気中で1100℃以上の焼成温度における焼成が必要である。従来の圧電積層セラミックの製造方法では、PZT系セラミック粉末のグリーンシートや板状形成体に金属を主成分とするペーストを塗布して導体層を形成し、これらを積層した

後、脱バインダを行い、更に高温で焼成する。すなわち同時焼成により一体化する方法が主流であった。そのため積層に用いられる金属は、高温の酸化性雰囲気中でも酸化されず、かつ1100℃以上の融点を有する銀-パラジウム合金などの白金族を含有する貴金属に限られていた。

上記銀パラジウム合金は、一般に、この合金中のパラジウムの配合量が多くなるほど融点が高くなる。また、高温焼成においては銀が圧電材料中へ拡散するため、アクチュエータとしての耐久性が著しく低下する。一方、パラジウムは高価であるため、この合金中のパラジウム配合量は、製品コストを抑えるためにはできるだけ少ない方が望ましい。

このような観点から比較的パラジウムの配合量の少ない銀パラジウム合金が開発され、耐熱性と製品コストの両面で比較的優れているAg70-Pd30合金が広く圧電素子の電極材料として利用されている。このAg70-Pd30合金は、パラジウムが30wt%程度(25~35wt%)配合され、1150℃より低い温度であれば溶融を抑えることができる。このAg70-Pd30合金と圧電材料を1150℃で同時焼結させて作成した圧電素子がこれまでに報告されている。しかし、得られた圧電素子の圧電特性は満足できるものとはいえなかった。

そこで、上記の銀パラジウム合金と1150℃以下の温度でも焼成可能な圧電材料を用いて圧電特性を改善する試みがなされている。例えば、内部電極としてAg70-Pd30を使用した積層型圧電アクチュエータに使用可能な、 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}), \text{Zr}, \text{Ti}]\text{O}_3$ で表されるPZT系圧電材料がそれである。この圧電材料は、1150℃よりも低い温度(例えば1120℃)で内部電極と同時焼成した場合にも、ある程度の

圧電特性を示す。

しかしながら、得られる圧電特性、特に電気機械結合係数 (K_p) は依然として不十分であった。その一方で、さらなる焼結の低温化と銀パラジウム合金におけるパラジウム配合量の低減化が要望される。しかるに、これまでのところ 1120°C 以下の温度において焼結可能で、かつ優れた圧電特性を示す圧電材料は報告されていない。

他方、キュリー温度 T_c が高い状態であっても電圧印加時の伸び、特に縦方向の圧電歪定数 d_{33} が従来よりも高く、しかも誘電損失を示す散逸係数 $\tan \delta$ も小さい圧電材料はこれまでのところ知られていない。

かくして本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的とするところは、 $\text{Ag}70-\text{Pd}30$ のような銀パラジウム合金はもちろんのこと、パラジウム配合量の少ない $\text{Ag}-\text{Pd}$ 合金や、他のさらに融点の低い金属であっても電極として同時焼成により調製可能な、すなわち、 950°C 以下の低温における焼成で焼結し、調製することができるセラミック材料であって、優れた圧電特性、特に高いキュリー温度 T_c であっても優れた縦方向の伸び (d_{33}) 及び低い散逸係数 ($\tan \delta$) を示すセラミックス材料、並びに優れた電気機械結合係数 (K_p) を有するセラミック材料を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、上記セラミック材料を用いた圧電素子及び積層型圧電素子を提供することにある。

発明の要約

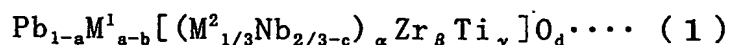
本発明者は、優れた圧電特性を有し、かつ低温焼結可能な P Z T 系セ

ラミック材料の開発を目的として鋭意検討を重ねた。その結果、特定の元素を含むP Z T系セラミック材料が950℃以下の温度における焼成によって焼結可能であること、かつ圧電特性にも優れた材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、一般式 ABO_d （但し、 d はAの酸化物及びBの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。）で表され、かつPb、Zr及びTiを主成分とするセラミック材料であって、前記一般式のAが $(Pb_{1-a}M^1_{a-b})$ （但し、 $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ である。）で表されることを特徴とするセラミック材料により達成される。

また、本発明の目的は、一般式 ABO_d （但し、 d はAの酸化物及びBの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。）で表され、かつPb、Zr及びTiを主成分とするセラミック材料であって、前記一般式のBが $[(M^2_{1/3}Nb_{2/3-c})_\alpha Zr_\beta Ti_\gamma]$ （但し、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ である。）で表されることを特徴するセラミック材料によっても達成される。

さらに本発明の目的は、下記の式（1）で表されるセラミック材料によっても達成される。



（但し、式（1）中、 M^1 は3A族元素、並びにLi、Na、K、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれる一種以上の元素であり、 M^2 はMg、Ca、Sr、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びZnからなる群から選ばれる三種以上の元素であり、 $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ 、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ である。）

44、 $0.36 < \gamma < 0.44$ であり、かつdはPb、 M^1 、 M^2 、Nb、Zr及びTiそれぞれの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。)

また上記セラミック材料の好ましい態様としては、次のものが挙げられる。

(1) 前記 M^1 がSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、K及びLuからなる群から選ばれる一種以上の元素である前記セラミック材料。

(2) 前記 M^1 がLa及びKから選ばれる一種以上の元素である前記セラミック材料。

(3) 前記 M^2 がNi、Zn、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれる三種以上の元素である前記セラミック材料。

(4) 前記 M^2 がNi、Zn及びCoである前記セラミック材料。

(5) 前記 β 及び γ が $0.92 < \beta / \gamma < 1.08$ である前記セラミック材料。

(6) 前記 α 、 β 及び γ が $1.0 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 1.15$ である前記セラミック材料。

(7) 縦方向圧電歪定数 d_{33} が850以上である前記セラミック材料。

(8) 散逸係数 $\tan \delta$ が $0.003 < \tan \delta < 0.012$ である前記セラミック材料。

(9) キュリー温度 T_c が 250°C より高く、かつ比誘電率 ϵ_r が2300より小さい前記セラミック材料。

また、本発明の目的は、一般式 ABO_d (但し、dはAの酸化物及びBの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。) で表され、かつPb、Z

r 及び T_i を主成分とするセラミック材料であって、縦方向圧電歪定数 d_{33} が 850 以上、散逸係数 $\tan \delta$ が $0.003 < \tan \delta < 0.012$ 、キュリー温度 T_c が 250°C より高く、かつ比誘電率 ϵ_r が 2300 より小さいことを特徴とするセラミック材料によっても達成される。

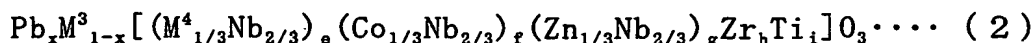
上記セラミック材料の好ましい態様としては次のものが挙げられる。

(1) 第 IV 1 A ~ 2 B 族元素、第 V 1 A ~ 3 A 及び 6 A 族元素、並びに第 VI 1 A ~ 6 A 族元素の群から選ばれる一種以上の元素をさらに含む前記セラミック材料。

(2) Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、K、Lu、Ni、Zn、Co、Mn 及び Mg からなる群から選ばれる一種以上の元素をさらに含む前記セラミック材料。

上記セラミック材料は、非化学量論組成又は化学量論組成を示し、特に、高キュリー温度 T_c であっても良好な縦方向の伸び（大きな縦方向の圧電歪定数 (d_{33})）を有し、かつ誘電損失が少ない（散逸係数 $\tan \delta$ が小さい）優れた圧電特性を示す。このため、本発明のセラミックス材料であれば、所望の伸びを小型の素子で得ることが可能であり、かつ使用時の自己発熱が少ないという利点を有するため、圧電アクチュエータ等の圧電素子、特に積層型圧電素子、積層型圧電トランス素子などの用途に非常に適している。

また、本発明のセラミックスにおける好ましい別の態様として、下記の式 (2) で表されるセラミック材料が挙げられる。



(但し、式(2)中、 M^3 は、La、K、Er及びYbからなる群から選ばれる一種以上の元素であり、 M^4 は、Ni、Mn及びSrからなる群から選ばれる元素であり、 $0.990 \leq x \leq 0.997$ 、 $0 \leq e < 0.22$ 、 $0 < f < 0.22$ 、 $0 < g < 0.22$ 、 $0.38 \leq h \leq 0.43$ 、 $0.38 \leq i \leq 0.41$ であり、かつ $0.18 \leq e + f + g \leq 0.22$ であり、 $e + f + g + h + i = 1$ である。)

前記式(2)で示される本発明のセラミック材料は、化学量論組成を示し、 950°C 以下の温度の焼成により良好な焼結を示し、調製することができるため、銀パラジウム合金(Ag70-Pd30)を始め、その他の融点の低い元素を内部電極として同時焼成することが可能である。その上、このセラミック材料は、優れた圧電特性を有するため、圧電アクチュエータ等の圧電素子、特に積層型圧電素子の製造に非常に適している。

本発明のセラミック材料は、前記式(2)の M^3 は、K又はLaであることができる。また、本発明のセラミック材料は、前記式(2)の M^4 はNi、Mn又はSrであることができ、Niであることが好ましい。また、本発明のセラミック材料の密度は、 7.6 g/cm^3 以上であることができる。

また本発明は、上記本発明のセラミック材料からなる部材と少なくとも1対の電極とを有する圧電素子に関し、さらに本発明のセラミック材料からなる部材と電極とを交互に積層させた構造体を含む積層型圧電素子に関するものである。

また、積層型圧電素子の電極は、Cu、Ag、Ag-Pt又はAg-

Pd合金からなる電極であることもできる。

発明を実施するための形態

以下に本発明の実施の形態において本発明の内容を詳細に説明する。

請求の範囲第1項に係るセラミック材料は、一般式 ABO_d （但し、 d はAの酸化物及びBの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。）で表され、かつPb、Zr及びTiを主成分とするセラミック材料であって、前記一般式のAが $(Pb_{1-a}M^1_{a-b})$ （但し、 $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ である。）で表されることを特徴とする。

請求の範囲第1項に係るセラミック材料は、Pb、Zr及びTiを主成分とするが、一般式 ABO_d のA（以下「Aサイト」という。）にはPbが含まれ、B（以下「Bサイト」という。）にはZr及びTiが含まれる。さらにAサイトは、 $Pb_{1-a}M^1_{a-b}$ で表される。請求の範囲1項に係るセラミック材料はイルメナイト構造とペロブスカイト構造の両者を含むが、圧電材料として使用する場合には、圧電特性の観点からペロブスカイト構造であることが好ましい。前記 $Pb_{1-a}M^1_{a-b}$ は、 b が0を超えるので、Pbと M^1 との原子比の合計 $((1-a)+(a-b))$ は1未満であり、Aサイトは、いわゆる非化学量論組成を示す。Aサイトの a 値は $0 < a < 0.08$ の範囲であれば特に限定されず、好ましくは $0 < a < 0.06$ であり、さらに好ましくは $0.01 < a < 0.05$ である。 a 値が $0 < a < 0.08$ の範囲にあることは、酸素欠陥を導入するため、特にペロブスカイト構造に酸素欠陥を導入するために好ましい。また、 b 値は $0 < b < 0.075$ の範囲であり、前記 a 値よりも小さい値を適宜選択するこ

とができ、好ましくは $0 < b < 0.06$ であり、さらに好ましくは $0.01 < b < 0.06$ である。b 値が $0 < b < 0.75$ の範囲にあることが、酸素欠陥を導入するため、特にペロブスカイト構造に酸素欠陥を導入するために好ましい。

上記 A サイトの M^1 は、金属元素であり、P Z T 系セラミック材料においてペロブスカイト構造を形成できるものであれば特に限定されない。好ましくは 3 A 族元素並びに L i、N a、K、M g、C a 及び S r からなる群から選ばれる一種以上の元素であり、さらに好ましくは S c、Y、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、K 及び L u からなる群から選ばれる一種以上の元素であり、最も好ましくは L a 及び K の一方又は両方の元素である。

B サイトは、P Z T 系セラミック材料においてペロブスカイト構造を形成し得る元素からなり、少なくとも Z r 及び T i を含む。Z r と T i の比は特に限定されないが、例えば高い電気機械結合 (K_p) を得るという観点から $0.92 < Z r / T i < 1.08$ であることが好ましい。B サイトには Z r 及び T i 以外の元素を含むことができ、そのようなその他の元素については特に限定されず、圧電特性を維持し得る範囲で適宜選択することができる。但し、B サイトは非化学量論組成であることはもちろんのこと、化学量論組成であってもよく、A サイトとの合計においても非化学量論組成及び化学量論組成のいずれであっても構わない。

請求の範囲第 1 項に係るセラミック材料における酸素の原子数 d は、A の酸化物及び B の酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。A の酸化物とは、P b 及び M^1 が最も安定な構造を有する酸化物を意味し、また

Bの酸化物とは、Bに含まれるZr及びTiを含む金属元素の最も安定な構造を有する酸化物を意味する。なお、具体例については後述する。

請求の範囲第2項に係るセラミック材料は、一般式 ABO_d （但し、dはAの酸化物及びBの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。）で表され、かつPb、Zr及びTiを主成分とするセラミック材料であって、前記一般式のBが $[(M^{2}_{1/3}Nb_{2/3-c})_{\alpha}Zr_{\beta}Ti_{\gamma}]$ （但し、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ である。）で表されることを特徴とする。

上記セラミック材料のBサイトは、 $[(M^{2}_{1/3}Nb_{2/3-c})_{\alpha}Zr_{\beta}Ti_{\gamma}]$ で表され、 M^2 はPZT系セラミック材料において少なくともペロブスカイト構造を形成し得る元素であれば特に限定されない。好ましくは、 M^2 はMg、Ca、Sr、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びZnからなる群から選ばれる三種以上の元素であり、さらに好ましくは、Ni、Zn、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれる三種以上の元素であり、最も好ましくはNi、Zn及びCoである。

前記 $[(M^{2}_{1/3}Nb_{2/3-c})_{\alpha}Zr_{\beta}Ti_{\gamma}]$ は、前記c、 α 、 β 及び γ の範囲において M^2 、Nb、Zr及びTiの原子比の合計が1より小さい場合、1に等しい場合、及び1より大きい場合を含む。前記原子比の合計が1より小さい場合及び大きい場合、Bサイトは非化学量論組成を示す。一方、前記原子比の合計が1に等しい場合、Bサイトは化学量論組成を示す。すなわち、請求の範囲第2項に係るセラミック材料のBサイトは、前記c、 α 、 β 及び γ の値によって、非化学量論組成である場合と化学量論組成である場合とがある。

上記Bサイトの c 値は、 $0.05 < c < 0.2$ の範囲で適宜決定することができる。 c 値を $0.05 < c < 0.2$ の範囲としたのは、散逸係数 $\tan \delta$ を低く抑えるためであり、好ましくは $0.05 < c < 0.18$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.06 < c < 0.15$ の範囲である。

また上記Bサイトの α 、 β 及び γ は、それぞれ $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ の範囲で適宜決定することができる。 α 値を $0.18 < \alpha < 0.28$ の範囲としたのは、キュリー温度を高く保つためであり、好ましくは $0.19 < \alpha < 0.27$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.2 < \alpha < 0.25$ の範囲である。また、 β 値及び γ 値を $0.36 < \beta < 0.44$ の範囲としたのは、大きな縦方向圧電歪定数を得るためであり、好ましくは $0.38 < \beta < 0.42$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.40 < \beta < 0.42$ の範囲である。

Aサイトは、PZT系セラミック材料においてペロブスカイト構造を形成し得る元素からなり、少なくともPbを含む。AサイトにはPb以外の元素を含むことができ、そのようなその他の元素については特に限定されず、圧電特性を維持し得る範囲で適宜選択することができる。

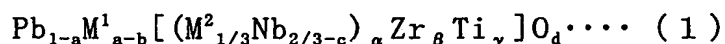
但し、Aサイトは非化学量論組成であることはもちろんのこと、化学量論組成であってもよく、Bサイトとの合計においても非化学量論組成であっても化学量論組成であってもかまわない。

γ 値に対する β 値 (β / γ) は、MPB境界 (相境界) を示す指標となるものであり、 $0.92 < \beta / \gamma < 1.08$ の範囲であることが好ましく、 $0.92 < \beta / \gamma < 1.06$ の範囲であることがより好ましく、

0.93 < β / γ < 1.03 の範囲であることがさらに好ましい。

また、 $\alpha + \beta + \gamma$ の値は、 $1.0 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 1.15$ であることが好ましく、 $1.01 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 1.08$ であることがさらに好ましい。 $\alpha + \beta + \gamma$ 値が $1.0 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 1.15$ の範囲であることが、ペロブスカイト構造を有する結晶構造中の酸素欠陥量の観点から好ましい。

請求の範囲第3項に係るセラミック材料は、下記の式(1)で表される。



式(1)中、 M^1 は3A族元素、並びにLi、Na、K、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれる一種以上の元素であり、好ましくはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、K及びLuからなる群から選ばれる一種以上の元素であり、さらに好ましくはLa及びKから選ばれる一種以上の元素である。また、 M^2 はMg、Ca、Sr、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びZnからなる群から選ばれる三種以上の元素であり、好ましくは、Ni、Zn、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれる三種以上の元素であり、さらに好ましくはNi、Zn及びCoである。

上記(1)のセラミック材料のうち、 $\text{Pb}_{1-a}\text{M}^1_{a-b}$ (Aサイト)は、 b が0を超えることから、Pbと M^1 との原子比の合計($(1-a) + (a-b)$)は1未満であり、Aサイトは、いわゆる非化学量論組成を示す。また、 $[(\text{M}^2_{1/3}\text{Nb}_{2/3-c})_\alpha\text{Zr}_\beta\text{Ti}_\gamma]$ (Bサイト)は、前記 c 、 α 、 β 及び γ の範囲において、 M^2 、Nb、Zr及びTiとの原子比の合計が1より小さい場合、

1 に等しい場合、及び 1 より大きい場合を含む。B サイトの原子比の合計が 1 より小さい場合又は大きい場合には、B サイトは非化学量論組成を示し、前記原子比の合計が 1 に等しい場合には、B サイトは化学量論組成を示す。すなわち、請求の範囲第 3 項に係るセラミック材料の B サイトは、前記 c 、 α 、 β 及び γ の値によって、非化学量論組成である場合と化学量論組成である場合とがある。

また、A サイトと B サイトとの合計においては、A B サイト全体として非化学量論組成であってもよく化学量論組成であってもよい。

式 (1) 中の a 、 b 、 c 、 α 、 β 及び γ の値は、それぞれ $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ 、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ の範囲である。これらの数値範囲を限定した理由及び好ましい数値範囲については、上記請求の範囲第 1 項及び第 2 項に係るセラミック材料での説明と同様である。

式 (1) 中の d は、 Pb 、 M^1 、 M^2 、 Nb 、 Zr 及び Ti のそれぞれが形成する各酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。ここで、 Pb 、 M^1 、 M^2 、 Nb 、 Zr 及び Ti のそれぞれが形成する酸化物とは、 Pb 、 M^1 、 M^2 、 Nb 、 Zr 及び Ti のそれぞれと酸素原子とが結合した酸化物のうち最も安定した構造を有するものを意味する。このような酸化物は、例えば、 Pb 、 Nb 、 Zr 及び Ti については、それぞれ PbO 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、及び TiO_2 である。

より具体的には、例えば M^1 が La 、 M^2 が Ni である場合、上記各酸化物は PbO 、 La_2O_3 、 NiO 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 及び TiO_2 を意

味する。ここで、 d は各酸化物の酸素原子数の和であるから、 PbO の $(1-a)$ 、 La_2O_3 の $(a-b) \times 3/2$ 、 NiO の $\alpha \times 1/3$ 、 Nb_2O_5 の $\alpha \times (2/3 - c) \times 5/2$ 、 ZrO_2 の 2β 、 TiO_2 の 2γ の合計 $[(1-a) + (a-b) \times 3/2 + \alpha \times 1/3 + \alpha \times (2/3 - c) \times 5/2 + 2\beta + 2\gamma]$ から求めることができる。

本発明において縦方向の圧電歪定数 d_{33} は、電圧を印加したときの縦方向のセラミック材料の伸びを示すものである。本発明のセラミック材料は、消費電力、低発熱、応答速度などの制御の観点から 850 以上の d_{33} を有することが好ましく、より好ましくは 880 以上、さらに好ましくは 900 以上である。

また、本発明において散逸係数 $\tan \delta$ は、誘電損失を示す係数である。本発明のセラミック材料は、静電的エネルギー損失を少なくし、圧電積層セラミックの発熱を抑える観点から散逸係数 $\tan \delta$ が $0.003 < \tan \delta < 0.012$ であることが好ましく、 $0.003 < \tan \delta < 0.010$ であることがより好ましく、 $0.003 < \tan \delta < 0.008$ であることがさらに好ましい。

本発明のセラミック材料におけるキュリー温度 T_c と比誘電率 ϵ_r は、高温下での使用及び投入電力の観点からキュリー温度 T_c は 250°C より大きく、かつ比誘電率 ϵ_r は 2300 より小さいことが好ましい。また、キュリー温度 T_c は 280°C 以上であることより好ましく、さらに好ましくは 300°C 以上である。また、比誘電率 ϵ_r は 2200 より小さいことがより好ましく、2000 より小さいことがさらに好ましい。

請求の範囲第 13 項に係るセラミック材料は、一般式 ABO_4 (但し、

dはAの酸化物及びBの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。)で表される。このセラミック材料は、Pb、Zr及びTiを主成分とする複合酸化物からなる。そして、縦方向圧電歪定数 d_{33} が850以上、散逸係数 $\tan\delta$ が $0.003 < \tan\delta < 0.012$ 、キュリー温度 T_c が250℃より高く、かつ比誘電率 ϵ_r が2300より小さいことを特徴とする。

上記セラミック材料は、Pb、Zr及びTiを主成分とする複合酸化物からなり、少なくともペロブスカイト構造を形成できる範囲で、さらにPb、Zr及びTi以外の元素を含むことができる。このような元素としては、第IV1A～2B族元素、第V1A～3A及び6A族元素、並びに第VI1A～6A族元素の群から選ばれる一種以上の元素を挙げることができ、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、K、Lu、Ni、Zn、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれる一種以上の元素であることが好ましい。

これまでのセラミック材料はキュリー温度 T_c が高くなると、縦方向圧電歪定数 d_{33} が減少し、また、縦方向圧電歪定数 d_{33} を大きくしようとするれば散逸係数 $\tan\delta$ と比誘電率 ϵ_r の双方が増加するという傾向があった。そこで、本発明者は鋭意検討した結果、これまでのセラミック材料ではみられない、キュリー温度 T_c が高い状態で大きい縦方向圧電歪定数 d_{33} を有し、かつ小さい散逸係数 $\tan\delta$ 及び比誘電率 ϵ_r を有するセラミック材料を見出し、本発明のセラミック材料を完成することに成功した。

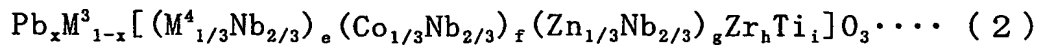
すなわち、請求の範囲第13項に係るセラミック材料は、キュリー温

度 T_c が 250°C 以上でも、縦方向圧電歪定数 d_{33} が 850 以上、散逸係数 $\tan \delta$ が $0.003 < \tan \delta < 0.012$ であり、かつ比誘電率 ϵ_r が 2300 より小さいという優れた圧電特性を示す。

上記特性を満足するセラミック材料は、上記の元素の組み合わせ及び元素を適宜調整することで得ることができる。例えば、セラミック材料のキュリー温度 T_c を 250°C 以上とするためには、 M^2 に使用する元素種と添加量を調整する。また、縦方向圧電歪定数 d_{33} を 850 以上とするためには、 M^1 の元素種と添加量を調整する。また、散逸係数 $\tan \delta$ を $0.003 < \tan \delta < 0.012$ の範囲にするためには、前記 α 値を調整する。このように T_c 、 d_{33} 及び $\tan \delta$ 値が所定範囲になるように組成及び組成比を調整することにより請求の範囲第 13 項に係るセラミック材料を製造することができる。

より具体的には、例えば、 Pb 、 Zr 及び Ti を主成分とする複合酸化物 $Pb_{1-a}M^1_{a-b}[(M^2_{1/3}Nb_{2/3-c})_\alpha Zr_\beta Ti_\gamma]O_d$ (但し、 M^1 は 3A 族元素、並びに Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 及び Sr からなる群から選ばれる一種以上の元素であり、 M^2 は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 及び Zn からなる群から選ばれる三種以上の元素であり、 $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ 、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ であり、かつ d は Pb 、 M^1 、 M^2 、 Nb 、 Zr 及び Ti の各酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。) は、上記所望の T_c 、 d_{33} 及び $\tan \delta$ を示すセラミック材料である。

請求の範囲第 16 項に係るセラミック材料は、下記の式 (2) を満たすものである。



上記式(2)中、 M^3 は、La、K、Er及びYbからなる群から選ばれる。 M^3 は、ドナー又はアクセプタ注入体として作用することができ、本発明のセラミック材料における M^1 としては、La又はKが好ましい。

上記式(2)において、 x 値は $0.990 \leq x \leq 0.997$ である。 x 値は $0.990 \leq x \leq 0.997$ の範囲であれば特に限定されない。 x 値を 0.990 以上としたのは、 x 値がこの数値より小さいと、 1000°C 以下で焼成させても焼結が十分に進行せず、得られた焼結体の密度が低くなって、圧電特性(特に電気機械結合係数： K_p)が極端に悪化するためである。焼成温度が 1200°C 程度と高くなれば、 x 値が 0.990 以下でも焼結が十分に進行する。しかし、 1200°C 程度まで焼成温度を高くしてしまうと、例えばAg70-Pd30の銀パラジウム合金の内部電極で溶融が起こり、通電中にショートを起こす可能性が高くなる。また x 値を 0.997 以下としたのは、 x 値がこの数値を超えると圧電特性、特に電気機械結合係数(K_p)が悪化するためである。

上記式(2)の $e+f+g$ 値は、 $0.18 \leq e+f+g \leq 0.22$ であり、かつ、 $0 \leq e < 0.22$ 、 $0 < f < 0.22$ 、 $0 < g < 0.22$ の範囲であれば特に制限はない。 $e+f+g$ 値を 0.18 以上としたのは、 $e+f+g$ 値がこの値よりも小さいと、上記式(2)の $(\text{M}^{4}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_e(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_f(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_g$ を固溶させた効果が現れずに、焼成温度を低減できないためである。また $e+f+g$ 値を 0.22 以下としたのは、 e 値がこの値を超えると圧電特性(特に電気機械結合係数： K_p)が悪化するためで、これは圧電特性の高い $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 成分が減少す

るためである。

また、 $0 \leq e < 0.22$ 、 $0 < f < 0.22$ 、 $0 < g < 0.22$ としたのは、 e 乃至 f 値がこの範囲内にある場合に、 1000°C 以下の低温焼成で焼結でき、優れた圧電特性（特に電気機械結合係数： K_p ）を示し得るためである。

また、上記式（2）の h 値及び i 値は、 $0.38 \leq h \leq 0.43$ 及び $0.38 \leq i \leq 0.41$ の範囲であれば特に制限はない。 h 値を $0.38 \leq h \leq 0.43$ 、 e 値を $0.38 \leq e \leq 0.41$ の範囲にしたのは、それぞれこれらの範囲にないPZT系セラミックス材料では特に電気機械結合係数（ K_p ）の低下が著しく、高い圧電特性が得られないためである。

また e 乃至 i 値は、 $e + f + g + h + i = 1$ となるように調整する。本発明において $e + f + g + h + i$ の値1には、例えば0.995以上1.005未満の値も含まれる。 $e + f + g + h + i$ 値が1を超える場合は、本発明のセラミック材料の化学量論組成よりも過剰な成分が存在することになり、この過剰成分が結晶粒界において析出してドメインスイッチングを阻害する可能性があるため、優れた圧電特性が得られない。一方、 $e + f + g + h + i$ 値が1より小さい場合には、本発明のセラミック材料の組成成分が化学量論組成より少なく存在するため、格子欠陥を生じ圧電特性が低下することがあるため好ましくない。

前記式（2）中、 M^4 は、ペロブスカイト構造を形成し得る元素であり、Ni、Mn又はSrである。 M^4 がNiである場合には、圧電定数を増加することができる。また M^4 がMn又はSrである場合には、圧電定数を

維持しつつ誘電損失を小さくすることができる。好ましい M^2 はNiである場合である。Ni、Mn又はSrは、いずれも本発明のセラミック材料のBサイト（ZrとTiにあるサイト）に入る際に2価の原子価を有することができる。

式（2）で表される本発明のセラミック材料の密度については、一般にセラミック原料の焼結が進むほど密度が高くなる傾向がある。また、セラミック材料の密度が高いものは、一般に優れた圧電特性（特に電気機械結合係数： K_p ）を示す。したがって、本発明のセラミック材料は少なくとも調製後のセラミック材料の密度が 7.6 g/cm^3 以上であることが好ましく、 7.7 g/cm^3 以上であることがより好ましい。

本発明のセラミック材料は従来品と同様に製造することができる。原料としては構成金属の酸化物、すなわち、 PbO 、 CoO 、 ZnO 、 NiO 、 La_2O_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 の各酸化物の粉末を、所望の組成が得られるような割合で配合して用いることができる。なお、原料としては、焼成中に熱分解を受けて上記金属酸化物を生ずる化合物も使用できる。例えば、 PbO は Pb_3O_4 でもよく、また酸化物の代わりに炭酸塩や塩基性炭酸塩、水酸化物、カルボン酸塩等を使用することもできる。さらに、2種以上の構成金属を含む酸化物や炭酸塩を使用することも可能である。

本発明の圧電特性に著しい悪影響がなければ、原料は不可避免的に混入する不純物を含んでいてもよい。例えば、 ZrO_2 は少量の HfO_2 を含み、また Nb_2O_5 は少量の Ta_2O_5 を含んでいることが多いが、このような原料を使用することもできる。

配合された上記の原料粉末は、十分に混合される。混合は、通常、湿式混合で行う。この混合粉末をそのまま成形することもできるが、通常は組成をより均質にするため、混合物をまず低温で仮焼し、仮焼した混合物を粉砕し、得られた粉末を成形に用いる。

セラミック材料の成形は、圧電材料の用途に応じて、所望の形態になるように行うことができる。例えば、圧縮成形（プレス成形）、ホットプレス、静水圧プレスを含む加圧成形により成形を行ってもよい。成形には少量の有機バインダを用いてもよい。このような有機バインダとしては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ワックス、ポリビニルブチラール、アクリルなどが挙げられる。

得られた成形体を次いで1000℃又は1000℃より低い焼成温度で焼結させると、本発明のセラミック材料が得られる。焼成温度が1000℃以下であっても十分に焼結が進行し、本発明のセラミック材料が得られる。焼成温度は、好ましくは900～1000℃であり、さらに好ましくは900～950℃である。特に請求の範囲第1～15項に係るセラミック材料であれば、950℃以下の温度で良好に焼成することができる。また、1000℃以下の焼成温度により成形体を焼成する時間は、得ようとする本発明のセラミック材料に応じて適宜決定することができる。

また、焼成雰囲気は特に制限されないが、通常は大気中で焼成することができる。電極として比較的酸化しやすい金属又は貴金属を使用する場合には、酸化反応を防ぐために窒素等の不活性ガス雰囲気中で焼成するのが好ましい。

得られた焼結体に電極を取付け、常法に従って分極処理(例、シリコンオイル中で直流電圧を印加)を施すと、圧電素子が得られる。本発明のセラミック材料からなる部材を有する圧電素子に使用される電極は、一般的に電極として使用される金属、貴金属等を使用することができる。

また、本発明のセラミック材料は、積層型圧電アクチュエータなどに用いられる積層型圧電素子として使用することができる。本発明の積層型圧電素子は、セラミック材料からなる部材と内部電極とを交互に積層させた構造体を有すれば、セラミック材料からなる部材の積層数については特に限定されない。このため、積層数は、所望の印加電圧及び変位量に合わせて適宜決定することができる。また、一層当たりの層の厚さは特に限定されず、印加電圧に対応して適宜厚さを選択することができる。

積層型圧電素子における圧電材料の成形は、一般にシート成形により行われる。すなわち、前述のように原料の混合、仮焼、粉碎により得られた粉末を、適当な有機バインダ溶液と混合してスラリー状にし、このスラリーをドクターブレード等により一定厚みのシート又はテープ状に成形する。得られたシート又はテープを乾燥して溶媒の大部分を除去することによりグリーンシートを得る。

このグリーンシートに、内部電極形成用の導体ペーストをスクリーン印刷などの手法で所望の形状に塗布する。本発明の積層型圧電素子に用いるセラミック材料は、1000℃以下の焼成温度であっても内部電極と同時焼結することができる。このため、本発明の積層型圧電素子に使用することのできる導体ペーストは、内部電極として一般に使用される

導体ペーストのほか、1000℃よりも融点の低い金属や貴金属（例えば、銅や銀）、Ag-Pt合金又はパラジウム配合量の少ないAg-Pd合金（例えば、Pd 10 wt %以下配合）などを使用することができる。このため、本発明の積層型圧電素子であれば、内部電極が溶融することではなく、かつAgの拡散を防止でき、しかもショートの可能性も低い上、安価な金属、合金等を内部電極として使用することができるため、圧電素子の製品コストを大幅に低減することが可能となる。

前記の導体ペーストを塗布したグリーンシートを適当な寸法に裁断した後、適当な枚数（例、数十ないし数百枚）を重ね合わせ、熱圧着させて一体化し、得られた積層体を焼成して、内部電極と前記シート状の成形体とを同時に焼結させる。この焼成条件は前記と同様でよい。得られた焼結体に、一層ごとに分極方向が逆向きになるように外部電極を取付け、電圧を印加して分極させると、積層型圧電アクチュエータとして有用な積層型圧電素子が得られる。

このようにして得られた圧電素子は、発振子、共振子、圧電結合子、機械的フィルタ、圧電トランス、通信機等の遅延装置、圧力計、流速計、風速計等の各種の計測装置、ピックアップ、マイクロホン、テレビリモコン等の音響装置、超音波診断装置、圧電ポンプ、超音波モータ、圧電アクチュエータなど各種の圧電セラミックの用途に使用することができる。

実施例

以下に本発明を、実施例を示しながらさらに詳細に説明する。なお、

以下の実施例に示す原料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例に具体的に限定されるものではない。

実施例 1

PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 及び Nb_2O_5 並びに La_2O_3 又は K_2CO_3 からなる原料粉末を、 $Pb_{1-a}M^1_{a-b}[(M^2_{1/3}Nb_{2/3-c})_xZr_yTi_y]O_d$ の条件を満たす組成式において、表 1 に示す所定の比率になるように秤量し、ボールミルを用いて原料粉末を十分に湿式混合した。

<上記組成式の条件>

M^1 ：試料 9 は K を使用した。その他の試料 1 ～ 8 及び 10 ～ 16 は L a を使用した。

M^2 ：試料 4 は S r、N i、Z n を使用した。その他の試料 1 ～ 3 及び 5 ～ 16 は C o、N i、Z n を使用した。

次いで得られた混合粉を大気中で $900^\circ C$ 、2 時間仮焼した後、再びボールミルを用いて湿式粉碎を行った。

上記のように粉碎した粉に 2 w t % の有機バインダ（ポリビニルアルコール）を混合した後、 $150\mu m$ のメッシュを通して粉末を得た。得られた粉末を $3\text{ トン}/\text{cm}^2$ の圧力で直径 20 mm、厚さ 2 mm の円板状に圧縮成形した後、得られた成形体を M g O 容器を用いて大気中 $1000^\circ C$ で 2 時間焼成した。

得られた円板状の焼結体の両面を研磨し、厚さ 1 mm に調整後、アルキメデス法により密度を算出した。その後、この円板状焼結体の両面に

銀を導電粉とする市販の導体ペーストを塗布し、大気中 750℃で 30 分焼成して電極を形成してから、100℃のシリコンオイル中で 3 kV の直流電圧を 30 分間印加して分極させた。

分極処理後 2.4 時間以上が経過してから、各セラミック材料の圧電特性を測定した結果を、密度の計算結果と一緒に表 1 に示す。表中の K_p は厚み方向の電気機械結合係数、 ϵ_r は、厚み方向の比誘電率、 d_{33} は縦方向の圧電歪定数、 T_c はキュリー温度、 $\tan \delta$ は散逸係数をそれぞれ示す。

各数値の算出方法

1. 電気機械結合係数 K_p 及び比誘電率 ϵ_r

K_p 及び ϵ_r の測定は、電子材料工業会標準規格に定められた電子材料工業会の圧電セラミック振動子の試験方法 (EMAS-6001) に従って行った。

なお、 ϵ_r の測定は日本ヒューレットパカード社製インピーダンスアナライザ HP 4192A を用いて電子材料工業会標準規格 EMAS-6001 に規定された形状の試験片を用いて 25℃における静電容量を計測し、次式 (3) より算出した。

$$\epsilon_r = \epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = tC / \epsilon_0 S \quad \dots (3)$$

(但し、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$)、 t は両電極間の距離 (m)、 C は静電容量 (F)、 S は電極面積 (m^2) である。)

2. 圧電歪定数 d_{33}

圧電歪定数 d_{33} の測定は、円柱状振動子のたて振動の測定方法を規定

した電子材料工業会標準規格E M A S - 6 0 0 2に規定された形状の試験片を用いて、電界強度 1.4 kV/mm における伸びをレーザー変位計で計測し、この計測値から圧電歪定数 d_{33} の算出を行った。

3. キュリー温度 T_c

キュリー温度 T_c の測定は、炉内にて試料の温度を変化させたときの静電容量変化を記録し、最大の静電容量を示した温度をキュリー温度 T_c とした。

4. 散逸係数 $\tan \delta$

散逸係数 $\tan \delta$ の測定は、比誘電率 ϵ_r と同様、日本ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP 4192Aを用いて電子材料工業会標準規格E M A S - 6 0 0 1に規定された形状の試験片を用いて 1 kHz の周波数で測定を行った。

表 1

試料No	a	b	c	α	β	γ	β/γ	$\alpha+\beta+\gamma$	密度[g/cm ³]	Kp	ϵ_r	d ₃₃	Tc	tan δ	区分
1	0.015	0.009	0.120	0.23	0.41	0.40	1.025	1.04	7.90	63.1	2010	881	321	0.004	
2	0.017	0.012	0.230	0.26	0.38	0.36	1.056	1.00	7.88	58.7	2465	683	316	0.016	※
3	0.018	0.011	0.100	0.15	0.42	0.44	0.955	1.01	7.78	56.8	2542	762	335	0.012	※
4	0.018	0.014	0.065	0.20	0.40	0.43	0.930	1.03	7.98	62.7	2270	870	330	0.010	
5	0.023	0.019	0.140	0.30	0.37	0.35	1.057	1.02	7.88	59.7	2731	653	318	0.013	※
6	0.028	0.020	0.050	0.23	0.42	0.38	1.105	1.03	7.75	60.5	2483	735	337	0.015	※
7	0.030	0.020	0.150	0.15	0.43	0.42	1.024	1.00	7.87	61.0	2350	796	326	0.009	※
8	0.035	0.028	0.120	0.21	0.40	0.41	0.976	1.02	7.98	63.8	2198	879	320	0.005	
9	0.035	0.028	0.120	0.21	0.40	0.41	0.976	1.02	7.96	62.9	2275	851	318	0.008	
10	0.040	0.030	0.070	0.15	0.45	0.41	1.098	1.01	7.65	60.8	2512	705	332	0.021	※
11	0.043	0.035	0.140	0.25	0.40	0.42	0.952	1.07	7.92	64.6	2251	1001	314	0.007	
12	0.050	0.010	0.250	0.16	0.43	0.45	0.956	1.04	7.72	56.8	2654	746	332	0.020	※
13	0.050	0.030	0.150	0.22	0.35	0.44	0.795	1.01	7.53	54.8	2861	565	309	0.018	※
14	0.051	0.041	0.170	0.26	0.40	0.41	0.976	1.07	8.00	60.9	2129	952	307	0.010	
15	0.090	0.060	0.210	0.10	0.39	0.40	0.975	0.89	7.75	58.7	2867	672	341	0.021	※
16	0.120	0.090	0.150	0.22	0.41	0.37	1.108	1.00	7.65	56.2	3012	578	327	0.024	※

※は比較例を表す。

表 1 より a 、 b 、 c 、 α 、 β 及び γ の値が、いずれも $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ 、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ の範囲内にある試料 1、4、8、9、11 及び 14 は、キュリー温度 T_c が 300°C 以上であっても、圧電歪定数 d_{33} が 850 以上と良好な伸びを示すことが分かる。前記 $a \sim \gamma$ 値が上記範囲よりも小さい場合又は大きい場合には、伸び (d_{33}) が低下することが分かる。また、電気機械結合係数 K_p も 60 以上と高く、かつ比誘電率 ϵ_r は 2300 以下と低く抑えることができた。また、散逸係数 $\tan \delta$ は、上記試料 1、4、8、9、11 及び 14 はいずれも $0 < \tan \delta < 0.012$ の範囲内であった。

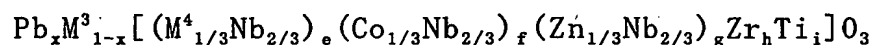
一方、試料 9 と試料 1、4、8、11 及び 14 の各測定値から K 及び L_a が M^1 として好ましいことが分かる。また、試料 4 と試料 1、8、9、11 及び 14 の各測定値から S_r と N_i 及び Z_n の組み合わせ及び C_o と N_i 及び Z_n の組み合わせのいずれも M^2 として好ましいことが分かる。

β / γ 値については、試料 6、10 及び 16 が 1.08 より大きく、試料 13 が 0.92 より小さかった。これらの試料では、いずれも K_p 及び d_{33} が小さかった。これより β / γ 値として $0.92 < \beta / \gamma < 1.08$ の範囲の数値を有する試料が、より大きな K_p 及び d_{33} を得る観点からは好ましいことが分かる。

また、 $\alpha + \beta + \gamma$ 値については、1 より小さいもの (試料 15) は、 K_p と d_{33} が小さく電圧の印加による縦方向の伸びは少なかった。これより $\alpha + \beta + \gamma$ 値は 1 以上であることがより大きな K_p 及び d_{33} を得る観点から好ましいことが分かる。

実施例 2

PbO、ZrO₂、TiO₂、ZnO、CoO、NiO及びNb₂O₅並びにLa₂O₃又はK₂CO₃からなる原料粉末を、下記の条件を満たす組成式



において、表 2 に示す所定の比率になるように秤量し、ボールミルを用いて原料粉末を十分に湿式混合した。

<上記組成式の条件>

M³：試料 17～33 は La を使用した。また試料 33 は K を使用した。

M⁴：全ての試料において Ni を使用した。

次いで得られた混合粉を実施例 1 と同じ条件下で仮焼した後、再びボールミルを用いて湿式粉碎を行った。

上記の粉碎した粉を実施例 1 と同様の方法で焼成して電極を形成し、印加して分極させた。分極処理後 24 時間以上が経過してから、各セラミック材料の圧電特性を測定した結果を、密度の計算結果と一緒に表 2 に示す。

表 2

試料No	x	e+f+g	h	i	e+f+g+h+i	密度[g/cm ³]	Kp	ϵ_r	d ₃₃	T _c	tan δ	区分
17	0.990	0.19	0.42	0.39	1.00	7.83	64.8	2276	836	328	0.011	
18	0.990	0.22	0.44	0.34	1.00	6.72	42.7	1381	—	—	—	※
19	0.990	0.22	0.40	0.38	1.00	7.76	65.8	2171	738	318	0.015	
20	0.993	0.20	0.39	0.41	1.00	7.83	64.6	2180	785	323	0.010	
21	0.993	0.23	0.39	0.38	1.00	6.30	50.4	1354	—	—	—	※
22	0.993	0.20	0.43	0.37	1.00	6.40	44.9	1587	—	—	—	※
23	0.993	0.17	0.41	0.39	0.97	7.05	56.8	1634	585	315	0.013	※
24	0.993	0.20	0.42	0.38	1.00	7.76	62.8	2070	719	324	0.010	
25	0.995	0.20	0.40	0.40	1.00	7.81	65.9	1852	810	320	0.007	
26	0.995	0.21	0.38	0.41	1.00	7.83	61.7	1859	765	318	0.065	
27	0.995	0.22	0.42	0.38	1.02	6.20	46.7	1486	—	—	—	※
28	0.997	0.20	0.40	0.40	1.00	7.87	60.4	2070	786	321	0.055	
29	0.997	0.23	0.36	0.41	1.00	5.76	—	—	—	—	—	※
30	0.997	0.24	0.39	0.37	1.00	5.47	—	—	—	—	—	※
31	0.997	0.19	0.40	0.41	1.00	7.66	62.3	2130	733	322	0.009	
32	0.997	0.21	0.39	0.40	1.00	7.63	61.8	1986	754	321	0.010	
33	0.997	0.21	0.40	0.39	1.00	7.72	63.1	2446	811	325	0.007	

※は比較例を表す。

表 2 において、試料 17 ~ 19 は $x = 0.990$ 、試料 20 ~ 24 は $x = 0.993$ 、試料 25 ~ 27 は $x = 0.995$ 、及び試料 28 ~ 33 は $x = 0.997$ にそれぞれ固定して、 $e + f + g$ 値、 h 値及び i 値をそれぞれ変化させたものである。また M^3 として試料 17 ~ 32 では La 、試料 33 では K をそれぞれ使用した。

試料 17、19、20、24 ~ 26、28、31 及び 32 は、 $e + f + g$ 値、 h 値及び i 値がいずれも本発明のセラミック材料の範囲内であり、かつ $e + f + g + h + i$ 値が 1 であったため、密度及び K_p のいずれも良好であった。表 2 の密度の数値から 950°C の焼成温度で焼結が良好に行われ、また K_p の数値から本発明のセラミック材料が優れた圧電特性を有していることが分かった。

これに対し、 e 値が 0.22 より大きかった試料 21 では、焼結が不完全となり、 K_p が低くなって十分な圧電特性が得られなかった。一方、試料 29 及び 30 も e 値が 0.22 よりも大きかったが、試料 21 と比べて極端に密度が小さく、焼結が劣っていたことが分かった。これより試料 21 よりも x 値が 0.002 増加した分、 PZT 成分が減少したため焼結が不完全になったものと思われる。

なお、試料 29 及び 30 については、他の試料に比べて焼結がかなり劣っていたため、 K_p と ϵ_r の測定を行わなかった。

また、 h 値が 0.43 より大きい試料 18 では、ある程度焼結が進んだが、 K_p が低く、高い圧電特性は得られなかった。

また、 i 値が 0.38 よりも小さい試料 22 では、焼結が不完全であったため、 K_p 値は低く、高い圧電特性は得られなかった。

一方、 $e + f + g + h + i = 1$ を満たさないものの例として、試料 23 及び 27 が作成された。試料 23 は、 $e + f + g + h + i < 1$ であったため、焼結はある程度進んだが K_p 値が低く、高い圧電特性は得られなかった。また、試料 27 は、 $e + f + g + h + i > 1$ であったため、焼結は不完全となり、 K_p が低く、圧電特性は十分ではなかった。

また、試料 33 は M^3 として K を使用したが、 $e + f + g$ 値、 h 値及び i 値はいずれも本発明の範囲内であり、 L_a と同様、焼結が良好であり、かつ高い圧電特性を得ることができた。

なお、試料 32 は、 M^4 が Co と Zn とからなり、Ni を含まない試料であったが、 M^4 に Ni が含まれていなくても、他の試料と同様に、良好な焼結と高い圧電特性を示した。これより、本発明のセラミック材料の M^4 については、Ni は任意的な元素となり得ることが分かる。

本発明のセラミック材料は、キュリー温度が 250°C 以上という高温下であっても、大きな縦方向の伸びが得ながら、比誘電率及び散逸係数を低く抑えられるという優れた圧電特性を有する。また、本発明のセラミック材料は、 950°C 以下の焼成温度で焼結して調製することができ、しかも電気機械結合係数が高く、かつ比誘電率が低いという優れた圧電特性を有している。また、本発明のセラミック材料は、 950°C 以下で焼成可能であるため、製造時における設備及び使用電力等においても大幅なコストダウンを図ることができる。

また、本発明のセラミック材料を用いた圧電素子は、優れた圧電特性を有し、かつ、安価に製造することができる。特に本発明が積層型圧電素子である場合には、 950°C 以下の温度で焼結可能であるため、例え

ば銅などの安価な金属又は貴金属を内部電極として使用することもできるほか、A g 9 5 - 5 % P d のようなパラジウムの組成比率の少ない銀パラジウム合金も使用することもできる。このため、本発明の積層型圧電素子は、積層型圧電アクチュエータとして有用である。

産業上の利用可能性

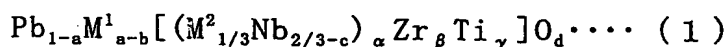
本発明のセラミック材料は、所望の伸びを小型の素子により得ることができ、かつ使用時の自己発熱が少ないという利点を有するため、圧電アクチュエータ等の圧電素子、特に積層型圧電素子、積層型圧電トランス素子などの用途に非常に適している。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 ABO_d (但し、 d は A の酸化物及び B の酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。) で表され、かつ Pb 、 Zr 及び Ti を主成分とするセラミック材料であって、前記一般式の A が $(Pb_{1-a}M^1_{a-b})$ (但し、 $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ である。) で表されることを特徴とするセラミック材料。

2. 一般式 ABO_d (但し、 d は A の酸化物及び B の酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。) で表され、かつ Pb 、 Zr 及び Ti を主成分とするセラミック材料であって、前記一般式の B が $[(M^2_{1/3}Nb_{2/3-c})_\alpha Zr_\beta Ti_\gamma]$ (但し、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ である。) で表されることを特徴とするセラミック材料。

3. 下記の式 (1) で表されるセラミック材料。



(但し、式 (1) 中、 M^1 は 3 A 族元素、並びに Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 及び Sr からなる群から選ばれる一種以上の元素であり、 M^2 は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 及び Zn からなる群から選ばれる三種以上の元素であり、 $0 < a < 0.08$ 、 $0 < b < 0.075$ 、 $0.05 < c < 0.2$ 、 $0.18 < \alpha < 0.28$ 、 $0.36 < \beta < 0.44$ 、 $0.36 < \gamma < 0.44$ であり、かつ d は Pb 、 M^1 、 M^2 、 Nb 、 Zr 及び Ti それぞれの酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。)

4. 前記 M^1 が Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、

G d、T b、D y、H o、E r、T m、K 及び L u からなる群から選ばれる一種以上の元素である請求の範囲第 1 項又は第 3 項に記載のセラミック材料。

5. 前記 M^1 が L a 及び K から選ばれる一種以上の元素である請求の範囲第 4 項に記載のセラミック材料。

6. 前記 M^2 が N i、Z n、C o、M n 及び M g からなる群から選ばれる三種以上の元素である請求の範囲第 2 ～ 5 項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

7. 前記 M^2 が N i、Z n 及び C o である請求の範囲第 6 項に記載のセラミック材料。

8. 前記 β 及び γ が $0.92 < \beta / \gamma < 1.08$ である請求の範囲第 2 ～ 7 項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

9. 前記 α 、 β 及び γ が $1.0 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 1.15$ である請求の範囲第 2 ～ 8 項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

10. 縦方向圧電歪定数 d_{33} が 850 以上である請求の範囲第 1 ～ 9 項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

11. 散逸係数 $\tan \delta$ が $0.003 < \tan \delta < 0.012$ である請求の範囲第 1 ～ 10 項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

12. キュリー温度 T_c が 250°C より高く、かつ比誘電率 ϵ_r が 2300 より小さい請求の範囲第 1 ～ 11 項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

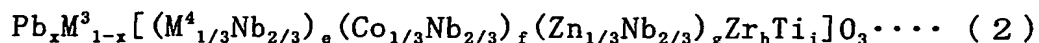
13. 一般式 ABO_d (但し、 d は A の酸化物及び B の酸化物に含まれる酸素原子数の総和である。) で表され、かつ P b、Z r 及び T i を主成分

とするセラミック材料であって、縦方向圧電歪定数 d_{33} が 850 以上、散逸係数 $\tan \delta$ が $0.003 < \tan \delta < 0.012$ 、キュリー温度 T_c が 250°C より高く、かつ比誘電率 ϵ_r が 2300 より小さいことを特徴とするセラミック材料。

14. 第 IV1A～2B 族元素、第 VI1A～3A 及び 6A 族元素、並びに第 VI1A～6A 族元素の群から選ばれる一種以上の元素をさらに含む請求の範囲第 13 項に記載のセラミック材料。

15. Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、K、Lu、Ni、Zn、Co、Mn 及び Mg からなる群から選ばれる一種以上の元素をさらに含む請求の範囲第 14 項に記載のセラミック材料。

16. 下記の式 (2) で表されるセラミック材料。



(但し、式 (2) 中、 M^3 は、La、K、Er 及び Yb からなる群から選ばれる一種以上の元素であり、 M^4 は、Ni、Mn 及び Sr からなる群から選ばれる元素であり、 $0.990 \leq x \leq 0.997$ 、 $0 \leq e < 0.22$ 、 $0 < f < 0.22$ 、 $0 < g < 0.22$ 、 $0.38 \leq h \leq 0.43$ 、 $0.38 \leq i \leq 0.41$ であり、かつ $0.18 \leq e + f + g \leq 0.22$ であり、 $e + f + g + h + i = 1$ である。)

17. 前記式 (2) の M^3 が K 又は La である請求の範囲第 16 項に記載のセラミック材料。

18. 前記式 (2) の M^4 が Ni である請求の範囲第 16 項又は第 17 項に記載のセラミック材料。

19. 前記セラミック材料の密度が 7.6 g/cm^3 以上である請求の範囲第16～18項のいずれか一項に記載のセラミック材料。

20. 請求の範囲第1～19項のいずれか一項に記載のセラミック材料からなる部材と少なくとも1対の電極とを有する圧電素子。

21. 請求の範囲第1～19項のいずれか1項に記載のセラミック材料からなる部材と電極とを交互に積層させた構造体を含む積層型圧電素子。

22. 前記電極が Cu、Ag、Ag-Pt 又は Ag-Pd 合金からなる請求の範囲第21項に記載の積層型圧電素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/11577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B35/49, H01L41/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C04B35/49-35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-315924 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 05 December, 1995 (05.12.1995), Claims; table 3 (Family: none)	1-21 22
X Y	US 5500142 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.1996), Claims & JP 7-133151 A Claims	1-6, 8-15, 20, 21 22
X Y	JP 62-197351 A (Seiko Epson Corporation), 01 September, 1987 (01.09.1987), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8-15, 20, 21 22
X Y	JP 6-24841 A (Mitsubishi Kasei Corporation), 01 February, 1994 (01.02.1994), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8-15, 20, 21 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February, 2002 (05.02.02)

Date of mailing of the international search report
19 February, 2002 (19.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/11577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3956150 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 May, 1976 (11.05.1976), Claims & JP 50-82596 A	1, 2, 4, 5, 8-15, 20, 21
Y	Claims	22
X	JP 6-191941 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 12 July, 1994 (12.07.1994), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8-15, 20-22
Y	US 6104128 A (Denso Corporation), 15 August, 2000 (15.08.2000), column 4, lines 25 to 39 & JP 2000-7432 A Par. No. [0006]	22
Y	US 6080328 A (Murata Manufacturing), 27 June, 2000 (27.06.2000), column 9, lines 4 to 12 & JP 11-292625 A Par. No. [0032]	22
Y	JP 8-239268 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.1996), Par. Nos. [0005], [0043] (Family: none)	22
Y	JP 10-330163 A (Kyocera Corporation), 15 December, 1998 (15.12.1998), Par. Nos. [0002] to [0006] (Family: none)	22
A	US 5753136 A (Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho), 19 May, 1998 (19.05.1998), Claims & JP 9-315860 A Claims	1-22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/11577

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/49, H01L41/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/49-35/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 7-315924 A (松下電器産業株式会社) 1995. 12.05, 特許請求の範囲, 表3 (ファミリーなし)	1-21 22
X Y	US 5500142 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LT D.) 1996.03.19, 特許請求の範囲 & J P 7-133 151 A, 特許請求の範囲	1-6, 8-15, 20, 21 22
X Y	J P 62-197351 A (セイコーエプソン株式会社) 19 87.09.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8-15, 20, 21 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.02.02

国際調査報告の発送日

19.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/11577

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-24841 A (三菱化成株式会社) 1994. 02. 01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8-15, 20, 21, 22
Y		
X	US 3956150 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1976. 05. 11, 特許請求の範囲 & J P 50-82596 A, 特許請求の範囲	1, 2, 4, 5, 8-15, 20, 21, 22
Y		
X	J P 6-191941 A (住友金属工業株式会社) 1994. 07. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8-15, 20-22
Y		
Y	US 6104128 A (DENSO CORPORATION) 2000. 08. 15, 第4欄第25-39行 & J P 2000-7432 A, 第【0006】段落	22
Y	US 6080328 A (MURATA MANUFACTURING) 2000. 06. 27, 第9欄第4-12行 & J P 11-292625 A, 第【0032】段落	22
Y	J P 8-239268 A (株式会社村田製作所) 1996. 09. 17, 第【0005】, 【0043】段落 (ファミリーなし)	22
Y	J P 10-330163 A (京セラ株式会社) 1998. 12. 15, 第【0002】 - 【0006】段落 (ファミリーなし)	22
A	US 5753136 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 1998. 05. 19, 特許請求の範囲 & J P 9-315860 A, 特許請求の範囲	1-22



11

